

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 10 月 4 日 (04.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/73512 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03F 7/039, C08F 220/28, 212/14, H01L 21/027
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02246
- (22) 国際出願日: 2001 年 3 月 21 日 (21.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2000-0088788  
2000 年 3 月 28 日 (28.03.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上谷保則 (UE-TANI, Yasunori) [JP/JP]; 〒561-0802 大阪府豊中市曽根東町 2-10-2-231 Osaka (JP). 寺川貴清 (TERAKAWA, Takakiyo) [JP/JP]; 〒567-0826 大阪府茨木市大池 2-29-7-A-302 Osaka (JP). 荒木 香 (ARAKI, Kaoru) [JP/JP]; 〒612-8213 京都府京都市伏見区東浜南町 670-4-306 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 神野直美, 外 (JINNO, Naoyoshi et al.); 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号 住友化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

/続葉有/

(54) Title: CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

(57) Abstract: A chemical amplification type positive resist composition characterized by comprising: a resin which comprises units of at least one member selected between 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, units of hydroxystyrene, and units having a group unstable to acids and which itself is insoluble or sparingly soluble in alkalis but is alkali-soluble after the group unstable to acids has cleaved by the action of an acid; and an acid generator. The composition is excellent in various performances such as sensitivity, resolution, heat resistance, film retention, applicability, exposure latitude, and resistance to dry etching. In particular, it has been more improved in resolution and exposure latitude.

(57) 要約:

アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び (メタ) アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも 1 種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする、感度、解像度、耐熱性、残膜率、塗布性、露光余裕度、ドライエッチング耐性などの諸性能に優れ、特に解像度及び露光余裕度が一層改良された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供する。

WO 01/73512 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

## 技術分野

- 5      本発明は、遠紫外線（エキシマレーザー等を含む）、電子線、X線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用するリソグラフィーなどに適したレジスト組成物に関するものである。

## 背景技術

- 10      近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロンのパターン形成が要求されるようになっている。特に、フッ化クリプトン(KrF) 又はフッ化アルゴン(ArF) からのエキシマレーザーを用いるリソグラフィーは、64M DRAMないし1G DRAMの製造を可能にすることから注目されている。かかるエキシマレーザーリソグラフィープロセスに適したレジストとして、酸触媒及び化学増幅効果を利用した、いわゆる化学増幅型レジストが採用されつつある。化学増幅型レジストは、放射線  
15      の照射部で酸発生剤から発生した酸が、その後の熱処理（post exposure bake : 以下、PEBと略することがある）によって拡散し、その酸を触媒とする反応により、照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させるものであり、これによってポジ型又はネガ型のパターンを与える。

- 20      化学増幅型のポジ型レジスト、特にKrFエキシマレーザーリソグラフィー用のポジ型レジストには、ポリ（ヒドロキシスチレン）系の樹脂であって、そのフェノール性水酸基の一部を酸の作用により解裂する基で保護した樹脂を、酸発生剤と組み合わせて用いることが多い。このような酸の作用により解裂する基として、解像度や感度などの観点から、フェノール性水酸基由来の酸素原子との間でアセタール型の結合を形成するもの、例えば、テトラヒドロ-2-ピラニル、テ  
25      トラヒドロ-2-フリル又は1-エトキシエチルが酸素原子に結合する構造のものが注目されているが、この樹脂を用いても、解像度に限界があった。

また、フォトリソグラフィーによるパターン形成においては、一般に、露光量の振れに伴って、レジストパターンのできあがり寸法も振れやすく、露光余裕度（露光マージンともいう）が小さい。このように、従来から知られているレジス

ト組成では、解像度、感度、露光余裕度などに限界があった。さらに、集積回路の製作には、フォトリソグラフィーにより形成されたレジストパターンをマスクとしたドライエッチングが行われることから、そこに用いるレジストには、耐熱性やドライエッチング耐性も要求される。

5

本発明の目的は、感度、解像度、耐熱性、残膜率、塗布性、露光余裕度、ドライエッチング耐性などの諸性能に優れ、特に解像度及び露光余裕度が一層改良された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

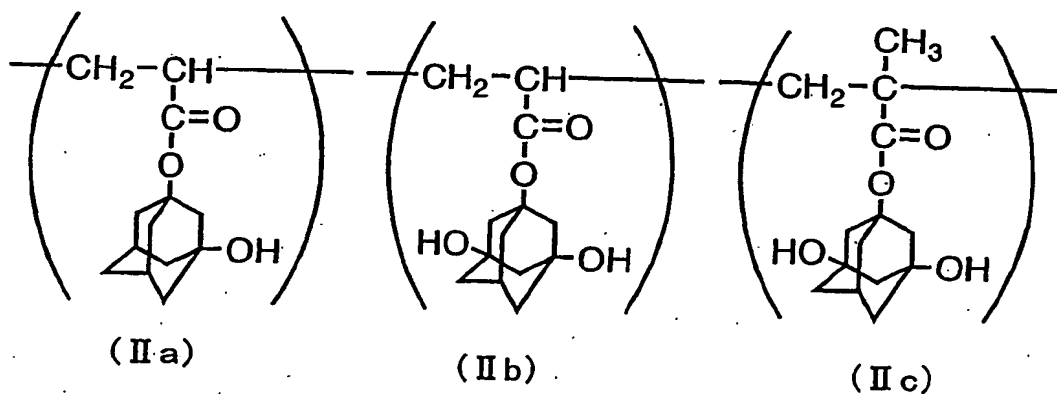
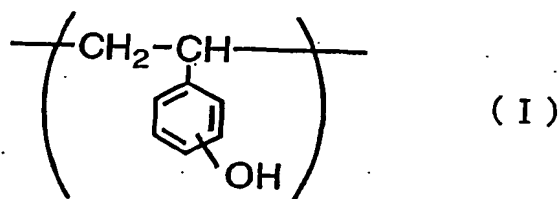
本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、化学増幅型ポジ型レジストの樹脂成分として、アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも 1 種／ヒドロキシスチレン系の共重合体を用いることにより、優れた性能が得られることを見出し、本発明を完成した。

#### 15 発明の開示

すなわち本発明は、アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも 1 種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

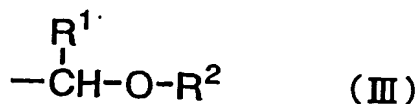
本発明のレジスト組成物において主体となる樹脂成分は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、ヒドロキシスチレンの重合単位とアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも 1 種の重合単位の少なくとも 2 種類を必須に有する。これらの重合単位はそれぞれ、スチレン

部分の二重結合及び（メタ）クリル酸部分の二重結合が開いて形成されるものであって、具体的には、各々次式（I）及び（IIa）～（IIc）で表すことができる。



式（I）で示されるヒドロキシスチレン単位において、水酸基とビニル基との位置関係は特に限定されないが、p-ヒドロキシスチレンであるのが一般的である。

- またこの樹脂は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、
- 10 酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるために、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。酸に不安定な基は通常、水酸基やカルボキシル基などのアルカリ可溶性基を保護した形で、樹脂中に導入されている。アルカリ可溶性基を保護するための、このような酸に不安定な基として、具体的には例えば、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル、次式（III）



(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～4 のアルキルを表し、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～6 のアルキル若しくは炭素数 5～7 のシクロアルキルを表すか、又は  $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)

で示されるアセタール系の基、次式 (IV)



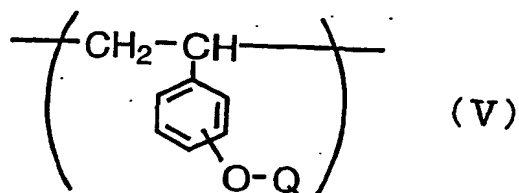
5 (式中、 $\text{R}^3$  は炭素数 1～4 のアルキルを表す)

で示される 2-アルキル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの基が、水酸基の水素又はカルボキシル基の水素に置換することになる。

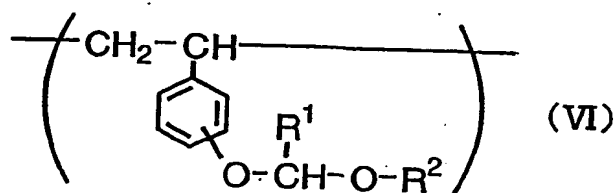
式(III) で示されるアセタール系の基として適当なものには、テトラヒドロ-2-フリル、テトラヒドロ-2-ピラニル、1-エトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-2-メチルプロピル、1-シクロヘキシルオキシエチルなどが包含され、なかでも、1-エトキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-エトキシプロピルなどが好ましい。また式 (IV) で示される 2-アルキル-2-アダマンチルとして適当なものには、2-メチル-2-アダマンチル、  
10 2-エチル-2-アダマンチルなどが包含される。

酸に不安定な上記の各基のうち、tert-ブトキシカルボニルは、通常水酸基に置換し、式 (IV) で示される 2-アルキル-2-アダマンチルは、通常カルボキシル基に置換する。その他のtert-ブチル及び式(III) で示されるアセタール系の基は、水酸基及びカルボキシル基のいずれにも置換し得る。

20 K r F エキシマレーザー露光用レジストの場合、先にも述べたように、酸に不安定な基はヒドロキシスチレン単位の水酸基を保護した形になっているのが一般的である。そこで、このようなヒドロキシスチレン単位の水酸基に酸不安定基が結合した単位は、次式 (V) で表すことができる。



式中、Qは酸に不安定な基を表す。この式中のQとして具体的には、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル、前記式(III)で示されるアセタール系の基などが挙げられるが、なかでも、前記式(III)で示されるアセタール系の基が好ましい。この好ましい態様は、重合単位としては次式(VI)で表すことができる。

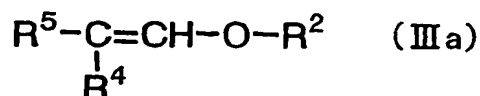


- 5 式中、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は先に式(III)で定義したとおりである。なかでも好ましいものとして、式(III)又は式(VI)中のR<sup>1</sup> が炭素数1～4のアルキルであり、R<sup>2</sup> が炭素数1～6のアルキル又は炭素数5～7のシクロアルキルである場合が挙げられる。

- 10 アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位及び上記の如き酸に不安定な基を持つ重合単位を有する樹脂は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、酸に不安定な基がtert-ブチルであって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、tert-ブトキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種とを常法により共重合させた後、適度に加水分解してtert-ブトキシ基の一部を水酸基に変えることにより、製造できる。
- 15 また、酸に不安定な基がtert-ブトキシカルボニルであって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種との共重合体に、二炭酸ジ-tert-
- 20

ブチルを反応させることにより製造できる。

次に、酸に不安定な基が前記式(III)で示されるアセタール系の基であって、それがヒドロキシスチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種との共重合体に、次式(IIIa)



(式中、 $\text{R}^2$  は先に定義したとおりであり、 $\text{R}^4$  及び $\text{R}^5$  は互いに独立に、水素若しくはアルキルを表すが、両者の合計炭素数は0～3であるか、又は $\text{R}^5$  が水素であり、 $\text{R}^2$  と $\text{R}^4$  が一緒になってトリメチレン鎖又はテトラメチレン鎖を形成する)

で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより製造できる。

一方、酸に不安定な基が、tert-ブチル、式(III)で示されるアセタール系の基、式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルなどであって、それがカルボキシル基に置換する場合は、通常、これらの基でカルボン酸エステルを形成している不飽和化合物を、ヒドロキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種とともに共重合させることにより、製造できる。酸に不安定な基でカルボン酸エステルを形成する不飽和化合物としては、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルのような不飽和脂肪族カルボン酸エステル、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのような、不飽和脂環式カルボン酸エステルなどが挙げられる。

ヒドロキシスチレン又はtert-ブトキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種、場合によりさらに、酸に不安定な基を持つモノマー及び／又はその他のモノマーを用いた共重合は、常法に従って行うことができる。例えば、適当な溶媒中に原料モノマーを溶解し、そこに重合開始剤を



加えて重合を開始させ、加熱下又は除熱下に反応を継続させる方法が採用できる。反応溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、tert-ブタノールのようなアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンのようなエーテル類などが使用できる。また重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）のようなアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化tert-ブチルのような過酸化物、過酸化水素／第一鉄塩、過酸化ベンゾイル／ジメチルアニリンのようなレドックス系開始剤、ブチルリチウム、トリエチルアルミニウムのような金属アルキル化物などを使用できる。

原料モノマーにtert-ブトキシシチレンを用いた場合は、共重合体を親水性の溶媒に溶解し、酸性下で加熱することにより、共重合体中のtert-ブトキシ基を加水分解して水酸基に変え、ヒドロキシシチレン／アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び（メタ）アクリル酸3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種の系の共重合体とすることができる。また、ヒドロキシシチレン／アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び（メタ）アクリル酸3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種の系の共重合体に、酸に不安定な基を導入する場合は、通常の保護基導入反応に準じた操作を行えばよい。例えば、前記式(III)で示されるアセタール系の基を導入する場合は、原料共重合体を溶媒に溶解させ、酸性触媒の存在下で、前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、共重合体中の水酸基の一部を前記式(III)で示されるアセタール系の基に変えることができる。この反応における酸性触媒としては、塩酸及び硫酸のような無機酸類、p-トルエンスルホン酸及びカンファースルホン酸のような有機酸類などが用いられる。

本発明のポジ型レジスト組成物を構成する樹脂成分は、以上説明したような、ヒドロキシシチレンの重合単位、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び（メタ）アクリル酸3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重

- 合単位を有することが必須であるが、他の重合単位、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの各重合単位を含んでいてもよい。さらには、透明性を向上させるため、部分的に水素添加されていたり、アルカリに可溶な範囲において、フェノール核にアルキル基やアルコキシ基などが導入されていたりしてもよい。ただし、ヒドロキシスチレンの重合単位とアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び（メタ）アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも 1 種の重合単位は合計で、樹脂全体のうち 50 モル%以上を占めるようにするのが有利である。両重合単位の割合は、ヒドロキシスチレン単位：アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び（メタ）アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも 1 種の重合単位のモル比で、通常 99 : 1 ~ 80 : 20 の範囲、好ましくは 95 : 5 ~ 85 : 15 の範囲である。また、酸に不安定な基を持つ重合単位は、通常 50 モル%以下であり、好ましくは 10 モル%以上、また 45 モル%以下である。
- 15    なお、ヒドロキシスチレン／アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの及び（メタ）アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも 1 種との共重合体に、酸不安定基を導入するための化合物、例えば、二炭酸ジ-tert-ブチルや前記式 (IIIa) で示される不飽和エーテル化合物を反応させた場合、ヒドロキシスチレン単位の水酸基とともに、アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び（メタ）アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも 1 種の水酸基にも保護基が導入されうる。このようなアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び（メタ）アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも 1 種の水酸基が酸に不安定な基で保護された単位が存在する場合は、それも、酸に不安定な基を持つ重合単位に含めて考えるのが合理的である。
- 20    25

次に、ポジ型レジスト組成物のもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸に不安定な基を解裂さ

せることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、s-トリアジン系の有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが包含される。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

- 5 4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、  
4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、  
ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、  
ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、  
ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネ-  
10 ト、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネ-  
ート、

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

- 15 トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホネート、

4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネ-  
ート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

- 20 4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネ-  
ート、

p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタン  
スルホネート、

- 25 4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホ  
ネート、

4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェ-  
ート、

4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネ

ート、

1- (2-ナフトイルメチル) チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

1- (2-ナフトイルメチル) チオラニウムトリフルオロメタンスルホネート、

4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモ  
5 ネート、

4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスル  
ホネート、

2-メチル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、

2, 4, 6-トリス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、

10 2-フェニル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、

2- (4-クロロフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-  
トリアジン、

2- (4-メトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-  
トリアジン、

15 2- (4-メトキシ-1-ナフチル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1  
, 3, 5-トリアジン、

2- (ベンゾ [d] [1, 3] ジオキサラン-5-イル) -4, 6-ビス (トリ  
クロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、

2- (4-メトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-  
20 トリアジン、

2- (3, 4, 5-トリメトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル  
) -1, 3, 5-トリアジン、

2- (3, 4-ジメトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1  
, 3, 5-トリアジン、

25 2- (2, 4-ジメトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1  
, 3, 5-トリアジン、

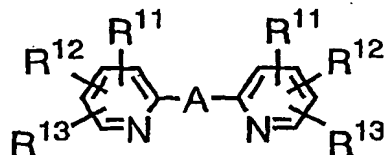
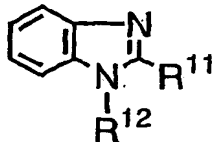
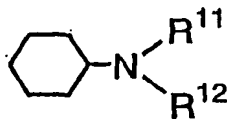
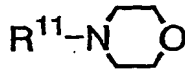
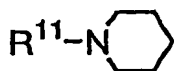
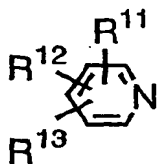
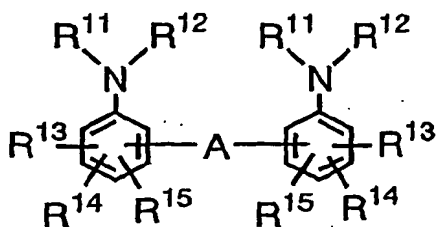
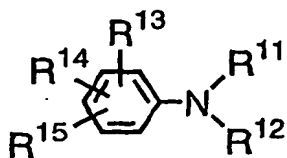
2- (2-メトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-  
トリアジン、

2- (4-ブトキシスチリル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5

- ートリアジン、  
 2-（4-ペンチルオキシスチリル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-1, 3, 5-トリアジン、  
 1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート（通称ベンゾ  
 5 イントシレート）、  
 2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホネート（通称 $\alpha$ -メチロールベンゾイントシレート）、  
 1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、  
 2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、  
 10 2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、  
 4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、  
 ジフェニル ジスルホン、 ジ-p-トリル ジスルホン、  
 ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、  
 ビス（4-クロロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、  
 15 ビス（p-トリルスルホニル）ジアゾメタン、  
 ビス（4-tert-ブチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、  
 ビス（2, 4-キシリルスルホニル）ジアゾメタン、  
 ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、  
 （ベンゾイル）（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、  
 20 N-（フェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、  
 N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、  
 N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、  
 N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-5-ノルボルネン-2, 3-ジ  
 カルボキシイミド、  
 25 N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフタルイミド、  
 N-（10-カンファースルホニルオキシ）ナフタルイミドなど。

また、一般に化学増幅型のポジ型レジストにおいては、有機塩基化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、有機塩基化合物、

特に含窒素塩基性有機化合物をクエンチャーとして配合するのが好ましい。このような含窒素塩基性有機化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるアミン類を挙げることができる。



式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、 $R^{11} \sim R^{15}$ で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1～6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。また、本出願人の先の出願に係る

特願平 9-208864 号で開示した、ヒンダードピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

本発明のレジスト組成物は、その中の全固形分量を基準に、樹脂成分を 80 ~ 99.8 重量%、酸発生剤を 0.1 ~ 20 重量%の範囲で含有するのが好ましい。

- 5 クエンチャーとしての含窒素塩基性有機化合物を含有させる場合は、同じくレジスト組成物中の全固形分量を基準に、10 重量%以下の範囲で用いるのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

- このレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、常法によりスピンコーティングなどの方法で塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチル
- 15 エーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類、3-メトキシ-1-ブタノールのようなアルコール類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は
- 20 2 種以上組み合わせて用いることができる。

- 基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理 (PEB) を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメ
- 25 チルアンモニウムヒドロキシドや (2-ヒドロキシエチル) トリメチルアンモニウムヒドロキシド (通称コリン) の水溶液が用いられることが多い。

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す

%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び多分散度 ( $M_w/M_n$ ) は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した値である。

5 合成例1: ヒドロキシスチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分1-エトキシエチル化物の製造

(I) ヒドロキシスチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の製造

- 10 フラスコに4-tert-ブトキシスチレン92.8g (0.53モル)、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル13.0g (0.06モル)、メタノール52.9g及び2-プロパノール105.8gを入れ、窒素雰囲気下に75℃で還流した。別途、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)6.1gを2-プロパノール17.6gに溶解した溶液を用意し、これを前記の75℃に保持されたモノマー溶液に30分かけて滴下した後、そのまま8時間還流した。さらに2-プロパノール193.9gを加えて、再び75℃で還流した。この溶液に、36%塩酸18.3gと2-プロパノール18.3gの混合溶液を滴下した。引き続き同温度で4時間還流して加水分解した後、室温に冷却した。この反応マスにn-ヘプタン528.9gを加えて、下層の樹脂層を取り出した。この樹脂層を52.9gのアセトンに溶解し、n-ヘプタン528.9gを加えて、再度、下層の樹脂層を取り出した。得られた樹脂層をメチルイソブチルケトン634.7gに溶解し、イオン交換水211.6gを加えて攪拌し、静置後、有機層部分を取り出した。さらに、イオン交換水211.6gを加えての攪拌及び分液を4回繰り返した。この有機層を、温度60℃、圧力80Torr以下の条件で、蒸留後の溶液量が230.8gとなるまで減圧蒸留して、共沸脱水し、4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体のメチルイソブチルケトン溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は26.3%であり、この共重合体の重量平均分子量は11,400、多分散度は1.77であった。



(2) ヒドロキシスチレン／アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分 1-エトキシエチル化

窒素置換されたフラスコに、上記(1) で得た 4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体のメチルイソブチルケトン溶液 115.4 g (樹脂分 30.4 g) 及びメチルイソブチルケトン 97.1 g を入れて溶解した。これに p-トルエンスルホン酸一水和物 4mg (0.02 ミリモル) を加えた後、エチルビニルエーテル 8.68 g (0.12 モル) を滴下し、さらに 25℃ で 3 時間反応させた。この反応溶液にイオン交換水 60ml を加えて攪拌し、静置後、有機層部分を取り出した。さらに、イオン交換水 60ml を加えての攪拌及び分液を 4 回繰り返した。この有機層から溶媒を留去して濃縮した後、プロピレングリコールモノメチルアセテートを加えてさらに溶媒を留去することにより溶媒置換した。得られた樹脂溶液の固形分濃度は 27.6% であり、また、この樹脂を  $^1\text{H-NMR}$  で分析したところ、1-エトキシエトキシ基に相当するピークが明瞭に観察され、ベンゼン環の数に対する 1-エトキシエトキシ基の数の割合は 38.0% であった。したがってこの樹脂は、4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体における水酸基が部分的に 1-エトキシエチルエーテル化されたものである。この樹脂を樹脂 A とする。

20 合成例 2 : ヒドロキシスチレン／アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の別の部分 1-エトキシエチル化物の製造

合成例 1 の (2) の操作を繰り返すが、エチルビニルエーテルの仕込み量を 5.45 g (0.08 モル) とした。得られた樹脂溶液は固形分濃度 25.9% であり、また、この樹脂を  $^1\text{H-NMR}$  で分析したところ、ベンゼン環の数に対する 1-エトキシエトキシ基の数の割合は 20.5% であった。この樹脂を樹脂 B とする。

合成例 3 : ポリヒドロキシスチレンの部分 1-エトキシエチル化物の製造

1 リットルのナス型フラスコに、日本曹達 (株) 製のポリ (p-ヒドロキシ

スチレン) (商品名 “VP-15000”) 40 g (p-ヒドロキシスチレン単位として 333 ミリモル) 及び p-トルエンスルホン酸一水和物 47 mg (0.25 ミリモル) を入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 720 g に溶解した。この溶液を、温度 60℃、圧力 10 Torr 以下の条件で減圧蒸留し、共沸

5 脱水した。蒸留後の溶液は、337 g であった。窒素置換された 500 ml の四つ口フラスコにこの溶液を移し、そこにエチルビニルエーテル 12.0 g (166 ミリモル) を滴下した後、25℃で5時間反応させた。この反応溶液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 62.3 g 及びメチルイソブチル

10 ケトン 320 g を加え、さらにイオン交換水 240 ml を加えて攪拌した。その後静置し、有機層部分を取り出した。この有機層に再度 240 ml のイオン交換水を加え、攪拌後静置し、分液することにより洗浄した。イオン交換水による洗浄及び分液をもう一度行った後、有機層を取り出して減圧蒸留することにより、水分及びメチルイソブチルケトン

15 をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで共沸させて除去し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液とした。得られた液体は、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)の水酸基が部分的に1-エトキシエチルエーテル化された樹脂の溶液であり、この樹脂を <sup>1</sup>H-NMR で分析したところ、水酸基の40%が1-エトキシエチルエーテル化されていた。この樹脂を樹脂Cとする。

## 20 実施例 1、2 及び比較例 1

実施例 1 では樹脂 A、実施例 2 では樹脂 A と樹脂 B を固形分換算で 1 : 1 に混合した樹脂を用い、比較例では樹脂 C を用いた。これらの樹脂を、それぞれ以下の組成で酸発生剤、クエンチャー及び溶剤と混合して溶解し、さらに孔径 0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

25

樹脂 (固型分)	10 部
酸発生剤 : ビス(シクロヘキシルメチル)ジアラミン (みどり化学(株)製の “DAM-301” )	0.4 部
クエンチャー : ジシクロヘキシルメチルアミン	0.015 部

溶剤 : プロピレングリコールメチルエーテルアセート 50 部 \*

\* 溶剂量は、樹脂溶液からの持ち込み分を含む。

シリコンウェハーに、上の各レジスト液をスピコートし、次に90℃、60  
5 秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークを行って、厚さ0.72  
μmのレジスト膜を形成させた。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、K  
r Fエキシマステッパー〔(株)ニコン製の“NSR 2205EX12B”、NA=0.55〕を用  
い、種々の形状及び寸法のマスクを介して露光した。次に、ホットプレート上に  
て、100℃、60秒の条件でPEBを行い、さらに、2.38%テトラメチル  
10 アンモニウムヒドロキシド水溶液でパドル現像を行った。現像後のパターンを走  
査型電子顕微鏡で観察し、以下のようにして、感度、露光余裕度及び解像度を調  
べ、結果を表1に示した。

膜抜け感度： 1mm角のオープンフィールドが膜抜けするのに必要な最少露光  
量で表示した。これを $E_{th}$ とする。

15 実効感度： 0.25 μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光  
量で表示した。これを $E_0$ とする。

露光余裕度：  $E_0/E_{th}$  の値で示した。この値が大きいほど、レジストが膜  
抜けする露光量から標準的な露光量までの範囲が大きいことになり、レジストの  
抜け不良が起こりにくく、露光量が多少ばらついていてもほぼ一定のパターン寸法を  
20 与え、したがって露光余裕度に優れることを意味する。

解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小  
寸法で表示した。

表 1

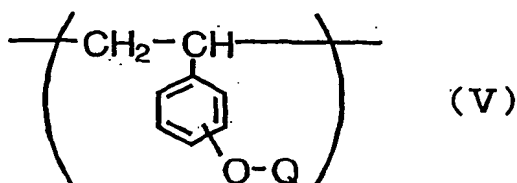
例 No.	樹 脂	感 度 (mJ/cm <sup>2</sup> )		露光余裕度 E <sub>0</sub> /E <sub>th</sub>	解像度 (μm)
		E <sub>th</sub>	E <sub>0</sub>		
5					
実施例 1	A	16	50	3.0	0.16
実施例 2	A/B=1/1(重量比)	16	34	2.1	0.18
10	比較例 C	15	29	1.9	0.22

本発明によりポリ（ヒドロキシスチレン／アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-ア  
 ダマンチル及び（メタ）アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルか  
 15 ら選ばれる少なくとも 1 種）系の樹脂を使用したレジスト組成物は、露光余裕度  
 及び解像度が改良される。また、感度、耐熱性、残膜率、塗布性、ドライエッチ  
 ング耐性などの諸性能も良好に保つことができる。したがって、この組成物を用  
 いることにより、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。

## 請求の範囲

1. アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び (メタ) アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

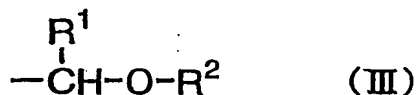
2. 酸に不安定な基を持つ重合単位が、式 (V)



- 10 (式中、Qは酸に不安定な基を表す)

で示される請求項1記載の組成物。

3. 酸に不安定な基Qが、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル又は式(I II)



- 15 (式中、R<sup>1</sup> は炭素数1～4のアルキルを表し、R<sup>2</sup> は炭素数1～6のアルキル若しくは炭素数5～7のシクロアルキルを表すか、又はR<sup>1</sup> とR<sup>2</sup> が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)

で示される請求項2記載の組成物。

4. 酸に不安定な基Qが式(III)で示され、該式中のR<sup>1</sup> が炭素数1～4のアルキルであり、R<sup>2</sup> が炭素数1～6のアルキル又は炭素数5～7のシクロアルキルである請求項3記載の組成物。
- 20

5. アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び (メタ) アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位とヒドロキシスチレンの重合単位が合計で、樹脂全体のう

ち50モル%以上を占める請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

6. アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位とヒドロキシスチレンの重合単位とが、1:99～20:80の範囲のモル比で存在する請求項1～5のいずれかに記載の組成物。
7. 組成物中の全固型分量を基準に、樹脂を80～99.8重量%及び酸発生剤を0.1～20重量%含有する請求項1～6のいずれかに記載の組成物。
8. さらに、含窒素塩基性有機化合物をクエンチャーとして含有する請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02246

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F 7/039, C08F 220/28, C08F 212/14, H01L 21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F 7/00-7/42, H01L 21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO, 00/46640, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 10 August, 2000 (10.08.00), Claims 1 to 8 & JP, 2000-227658, A	1-8
Y A	US, 5851727, A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Abstract; Claims 12 to 24 & JP, 10-83076, A & GB, 2316085, A & DE, 19725348, A & KR, 219573, B	1, 5-7 2-4, 8
Y A	JP, 11-109632, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 23 April, 1999 (23.04.99), Claims; Par. No. [0017], [0018], [0028] (Family: none)	1-3, 5-7 4, 8
Y A	JP, 8-101508, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 April, 1996 (16.04.96), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1-3, 5-7 4, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
11 May, 2001 (11.05.01)Date of mailing of the international search report  
29 May, 2001 (29.05.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02246

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-30865, A (JSR Corporation), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims; Par. No. [0026], [0027] to [0029] (Family: none)	1-6,7,8
Y	EP, 789279, A (Wako Pure Chem. Ind., Ltd.), 13 August, 1997 (13.08.97), Abstract; Claims; page 17, 1.51 to 1.54, page 18, 1.17 to 1.23 & JP, 10-53621, A & US, 6033826, A & KR, 98003842, A & SG, 63683, A	1-6,7,8
P,Y	JP, 2001-66778, A (Fujitsu Limited), 16 March, 2001 (16.03.01), Claims (Family: none)	1-8



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup>: G03F 7/039, C08F 220/28, C08F 212/14, H01L 21/027

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup>: G03F 7/00 - 7/42, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, Y	WO, 00/46640, A (住友化学工業株式会社), 10. 8月. 2000 (10. 08. 00), 請求の範囲1-8 & JP, 2000-227658, A	1-8
Y A	US, 5851727, A (Samsung Electronics Co., Ltd.) 22 Dec. 1998 (22. 12. 98), Abstract, Claim 12~24 & JP, 10-83076, A & GB, 2316085, A & DE, 19725348, A & KR, 219573, B	1, 5-7 2-4, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 05. 01

国際調査報告の発送日

29.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇次郎



2M 9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 11-109632, A (ダイセル化学工業株式会社), 23. 4月. 1999 (23. 04. 99) 【特許請求の範囲】 【0017】 【0018】 【0028】 (ファミリーなし)	1-3, 5-7 4, 8
Y A	JP, 8-101508, A (日本ゼオン株式会社), 16. 4月. 1996 (16. 04. 96) 【特許請求の範囲】 【0016】 (ファミリーなし)	1-3, 5-7 4, 8
Y	JP, 11-30865, A (ジェイエスアール株式会社), 2. 2月. 1999 (02. 02. 99), 【特許請求の範囲】 【0026】 【0027】 ~ 【0029】 (ファミリーなし)	1-6, 7, 8
Y	EP, 789279, A (Wako Pure Chem. Ind., Ltd.) 13 Aug. 1997 (13. 08. 97), Abstract, Claims, p.17, l.51~l.54, p.18, l.17~l.23 & JP, 10-53621, A & US, 6033826, A & KR, 98003842, A & SG, 63683, A	1-6, 7, 8
P, Y	JP, 2001-66778, A (富士通株式会社), 16. 3月. 2001 (16. 03. 01) 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-8



US 20030113661A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**  
Uetani et al.(10) **Pub. No.: US 2003/0113661 A1**(43) **Pub. Date: Jun. 19, 2003**(54) **CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE  
POSITIVE RESIST COMPOSITION**(76) **Inventors:** Yasunori Uetani, Osaka (JP); Takakiyo  
Terakawa, Osaka (JP); Kaoru Araki,  
Kyoto (JP)**Correspondence Address:****BIRCH STEWART KOLASCH & BIRCH  
PO BOX 747  
FALLS CHURCH, VA 22040-0747 (US)**(21) **Appl. No.: 10/239,896**(22) **PCT Filed: Mar. 21, 2001**(86) **PCT No.: PCT/JP01/02246**(30) **Foreign Application Priority Data****Mar. 28, 2000 (JP) ..... 2000-0088788****Publication Classification**(51) **Int. Cl.<sup>7</sup> ..... G03F 7/038**(52) **U.S. Cl. .... 430/270.1; 430/905**(57) **ABSTRACT**

A chemical amplification type positive resist composition is provided, comprising a resin which has at least one polymerization unit selected from a polymerization unit of 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and a polymerization unit of 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, a polymerization unit of hydroxystyrene and a polymerization unit having a group unstable to an acid, is itself insoluble or poorly soluble in an alkali but becomes alkali-soluble after said group unstable to an acid is dissociated by the action of an acid; and an acid generator, the composition being excellent in various abilities such as sensitivity, resolution, heat resistance, film retention ratio, applicability, exposure clearance, dry etching resistance and the like, particularly having further improved resolution and exposure clearance.

# CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE RESIST COMPOSITION

## TECHNICAL FIELD

[0001] The present invention relates to a resist composition suitable for lithography and the like acting by high energy radiation such as far ultraviolet ray (including excimer laser and the like), electron beam, X ray and emitting light.

## BACKGROUND ART

[0002] Recently, by increased integration of integrated circuits, submicron pattern formation is required. Particularly, lithography using excimer laser from krypton fluoride (KrF) or argon fluoride (ArF) is paid to attention since it enables production of 64 M DRAM to 1 G DRAM. As the resist suitable for such excimer laser lithography process, a so-called chemical amplification type resist utilizing an acid catalyst and a chemical amplification effect is being adopted. When a chemical amplification type resist is used, an acid generated from an acid generator at irradiated part is diffused in the subsequent heat treatment (post exposure bake: hereinafter, abbreviated as PEB in some cases), and the solubility of the irradiated part in an alkali developer is changed by a reaction using the resulted acid as a catalyst, thus, a positive or negative pattern is obtained.

[0003] For providing a chemical amplification type positive resist, particularly, a positive resist for KrF excimer laser lithography, a poly(hydroxystyrene)-based resin in which a part of phenolic hydroxyl groups is protected by a group dissociating by the action of an acid is often used in combination with an acid generator. As such a group dissociating by the action of an acid, those forming an acetal type bond with an oxygen atom derived from a phenolic hydroxyl group, for example, those having a structure in which tetrahydro-2-pyranyl, tetrahydro-2-furyl or 1-ethoxyethyl is bonded to an oxygen atom, are paid to attention, from the standpoints of resolution, sensitivity and the like. However, there is a limitation on resolution even if such a resin is used.

[0004] Further, in pattern formation by photolithography, in general, the finished size of a resist pattern tends to vary depending on variation of exposure amount, and exposure latitude (also called exposure margin) is small. Thus, in conventionally known resist compositions, resolution, sensitivity, exposure clearance and the like are limited. Further, for production of an integrated circuit, dry etching is conducted using a resist pattern formed by photolithography as a mask. Therefore, the resist used in this is required to have also heat resistance and dry etching resistance.

[0005] The object of the present invention is to provide a chemical amplification type positive resist composition excellent in various abilities such as sensitivity, resolution, heat resistance, film thickness after development at unexposed area, applicability, exposure clearance, dry etching resistance and the like, particularly, having further improved resolution and exposure clearance.

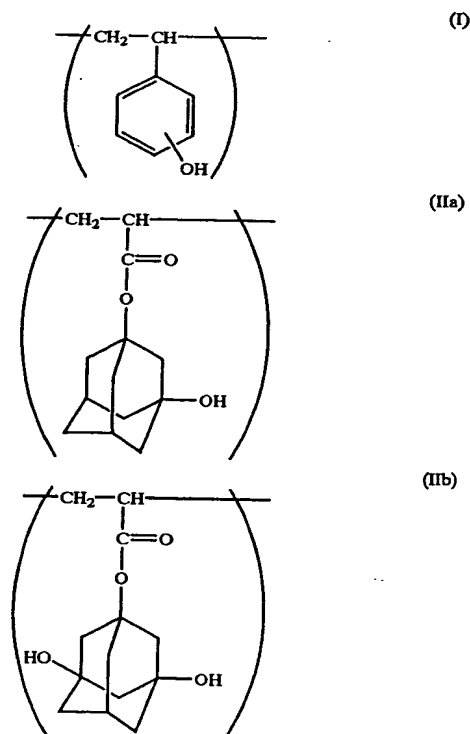
[0006] The present inventors have intensively studied for attaining such an object, and resultantly found that excellent abilities are obtained by using at least one hydroxystyrene-based copolymer selected from 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, as a

resin component of a chemical amplification type positive resist, completing the present invention.

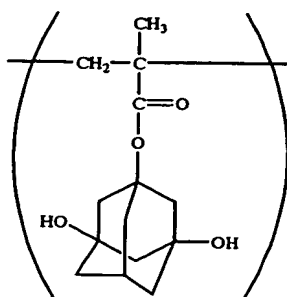
## SUMMARY OF THE INVENTION

[0007] Namely, the present invention provides a chemical amplification type positive resist composition comprising a resin which has at least one polymerization unit selected from a polymerization unit of 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and a polymerization unit of 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, a polymerization unit of hydroxystyrene, and a polymerization unit having a group unstable to an acid, and is itself insoluble or poorly soluble in an alkali but becomes alkali-soluble after the above-mentioned group unstable to an acid is dissociated by the action of an acid; and an acid generator.

[0008] The resin component which is a main component in the resist composition of the present invention is itself insoluble or poorly soluble in an alkali but becomes alkali-soluble by causing a chemical change by the action of an acid, and has essentially at least two polymerization units; a polymerization unit of hydroxystyrene and at least one polymerization unit selected from a polymerization unit of 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and a polymerization unit of 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate. These polymerization units are formed by opening of a double bond at a styrene part and a double bond at a (meth)acrylic acid part, and can be represented by the following formulae (I) and (IIa) to (IIc), respectively



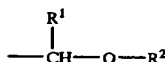
-continued



(IIc)

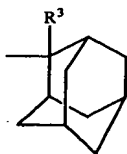
[0009] In a hydroxystyrene unit of the formula (I), a positional relation between a hydroxyl group and a vinyl group is not particularly restricted, however, p-hydroxystyrene is generally used.

[0010] Though this resin is itself insoluble or poorly soluble in an alkali, it has a polymerization unit having a group unstable to an acid to become alkali-soluble by causing a chemical change by the action of an acid. The group unstable to an acid is usually introduced in a resin, in the form of protection of an alkali-soluble group such as a hydroxyl group, carboxyl group and the like. As such a group unstable to an acid for protecting an alkali-soluble group, specifically exemplified are tert-butyl, tert-butoxycarbonyl, acetal-based groups of the following formula (III)



(III)

[0011] (wherein,  $R^1$  represents an alkyl having 1 to 4 carbon atoms,  $R^2$  represents an alkyl having 1 to 6 carbon atoms or a cycloalkyl having 5 to 7 carbon atoms, or  $R^1$  and  $R^2$  together form a trimethylene chain or a tetramethylene chain.), 2-alkyl-2-adamantyl of the following formula (IV)



(IV)

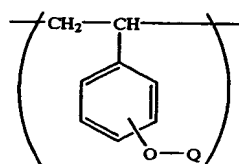
[0012] (wherein,  $R^4$  represents an alkyl having 1 to 4 carbon atoms), and the like. These groups shall be substituted for hydrogen on a hydroxyl group or hydrogen on a carboxyl group.

[0013] Examples of the acetal-based group of the formula (III) suitably include tetrahydro-2-furyl, tetrahydro-2-pyranyl, 1-ethoxyethyl, 1-isopropoxyethyl, 1-isobutoxyethyl, 1-ethoxypropyl, 1-ethoxy-2-methylpropyl, 1-cyclohexyloxyethyl and the like, and of them, 1-ethoxyethyl, 1-isobu-

toxyethyl, 1-isopropoxyethyl, 1-ethoxypropyl and the like are preferable. Examples of the 2-alkyl-2-adamantyl of the formula (IV) include 2-methyl-2-adamantyl, 2-ethyl-2-adamantyl and the like.

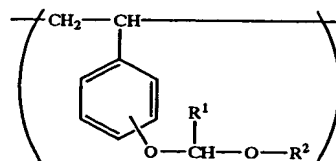
[0014] In the above-mentioned groups unstable to an acid, tert-butoxycarbonyl is usually substituted on a hydroxyl group, and 2-alkyl-2-adamantyl of the formula (IV) is usually substituted on a carboxyl group. Other tert-butyl and acetal-based groups of the formula (III) can be substituted on any of a hydroxyl group and a carboxyl group.

[0015] The resist for KrF excimer laser exposure is generally in the form in which a group unstable to an acid protects a hydroxyl group in a hydroxystyrene unit, as describe above. Then, such a unit in which an acid-unstable group is bonded to a hydroxyl group in a hydroxystyrene unit can be represented by the following formula (V).



(V)

[0016] In the formula, Q represents a group unstable to an acid. As Q, in this formula, specifically listed are tert-butyl, tert-butoxycarbonyl, acetal-based groups of the above-mentioned formula (III), and the like of them, acetal-based groups of the above-mentioned formula (III) are preferable. In this preferable embodiment, the polymerization unit can be represented by the following formula (VI).



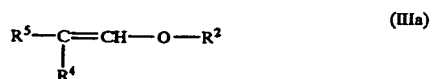
(VI)

[0017] In the formula,  $R^1$  and  $R^2$  are as defined previously in the formula (III). Of them, preferably,  $R^1$  represents an alkyl having 1 to 4 carbon atoms and  $R^2$  represent an alkyl having 1 to 6 carbon atoms or a cycloalkyl having 5 to 7 carbon atoms, in the formula (III) or (VI).

[0018] The resin which has at least one polymerization unit selected from a polymerization unit of 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and a polymerization unit of 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, a polymerization unit of hydroxystyrene and a polymerization unit having a group unstable to an acid as described above can be produced as described below, for example. First, when the group unstable to an acid is tert-butyl and it is substituted on a hydroxyl group in hydroxystyrene, tert-butoxystyrene and at least one selected from 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate are copolymerized according to an ordinary method, then, hydrolyzed appro-

privately to substitute a part of tert-butoxy groups by a hydroxyl group, thus, the above-mentioned cab be produced. Further, when the group unstable to an acid is tert-butoxycarbonyl and it is substituted on a hydroxyl group in hydroxystyrene, a copolymer of hydroxystyrene and at least one selected from 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate is reacted with di-tert-butyl dicarbonate, thus, the above-mentioned cab be produced.

[0019] Next, when the group unstable to an acid is an acetal-based group of the above-mentioned formula (III) and it is substituted on a hydroxyl group in hydroxystyrene, a copolymer of hydroxystyrene and at least one selected from 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate is reacted with an unsaturated ether compound of the following formula (IIIa)



[0020] (wherein,  $\text{R}^2$  is as defined previously,  $\text{R}^4$  and  $\text{R}^5$  represent, mutually independently, hydrogen or alkyl, and the total carbon number of them is 0 to 3 or,  $\text{R}^5$  represents hydrogen, and  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^4$  together form a trimethylene chain or tetramethylene chain), thus, the above-mentioned cab be produced.

[0021] On the other hand, when the group unstable to an acid is tert-butyl, acetal-based group of the formula (III), 2-alkyl-2-adamantyl of the formula (IV) or the like and it is substituted on a carboxyl group, usually, an unsaturated compound in which such a group forms a carboxylate is copolymerized with hydroxystyrene and at least one selected from 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, thus, the above-mentioned cab be produced. As the unsaturated compound in which a group unstable to an acid forms a carboxylate, listed are unsaturated aliphatic carboxylates such as acrylates and methacrylates, unsaturated alicyclic carboxylates such as norbornenecarboxylate, tricyclodecenecarboxylate, tetracyclodecenecarboxylate, and the like.

[0022] Copolymerization using hydroxystyrene or tert-butoxystyrene, and at least one selected from 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, and in some cases, further, monomers having a group unstable to an acid and/or other monomers, can be conducted according to an ordinary method. For example, raw material monomers are dissolved in a suitable solvent, to this is added a polymerization initiator to initiate polymerization, and the reaction is allowed to continue under heat or heat removal. As the reaction solvent, alcohols such as methanol, ethanol, 2-propanol and tert-butanol, aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylene, ethers such as tetrahydrofuran, 1,4-dioxane and the like can be used. As the polymerization initiator, azo compounds such as 2,2'-azobis(isobutyronitrile) and dimethyl 2,2'-azobis(2-methyl propionate), peroxides such as benzoyl peroxide and tert-butyl peroxide, redox-based initiators such as hydrogen peroxide/ferrous salt and benzoyl peroxide/dimethylaniline, metal alkylated compounds such as butyllithium and triethylaluminum, and the like can be used.

[0023] When tert-butoxystyrene is used as a raw material monomer, a copolymer is dissolved in a hydrophilic solvent, and heated under acidity, to hydrolyze a tert-butoxy group in the copolymer, obtaining a copolymer comprising at least one selected from hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate. Further, when a group unstable to an acid is introduced in a copolymer comprising at least one selected from hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, an operation according to a usual protective group-introducing reaction may advantageously be conducted. For example, when an acetal-based group of the above-mentioned formula (III) is introduced, a raw material copolymer is dissolved in a solvent, and an unsaturated ether compound of the above-mentioned formula (IIIa) is reacted in the presence of an acid catalyst, a part of hydroxyl groups in the copolymer can be changed to an acetal-based group of the above-mentioned formula (III). As the acid catalyst in this reaction, inorganic acids such as hydrochloric acid and sulfuric acid, organic acids such as p-toluenesulfonic acid and camphorsulfonic acid, and the like are used.

[0024] The resin component constituting the positive resist composition of the present invention essentially has, as described above, a polymerization unit of hydroxystyrene, at least one polymerization unit selected from a polymerization unit of 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and a polymerization unit of 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, and a polymerization unit having a group unstable to an acid. However, this resin component may also contain various polymerization units such as styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate, methyl acrylate and the like. Further, for improving transparency, it may be partially hydrogenated, or an alkyl group or alkoxy group and the like may be introduced in a phenol nucleus. However, it is advantageous that the total amount of a polymerization unit of hydroxystyrene and at least one polymerization unit selected from a polymerization unit of 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and a polymerization unit of 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate is 50 mol % or more of the whole resin. The ratio of both polymerization units is usually in the range from 99:1 to 80:20, preferably in the range from 95:5 to 85:15, in terms of molar ratio of hydroxystyrene unit: at least one polymerization unit selected from a polymerization unit of 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and a polymerization unit of 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate. The amount of a polymerization unit having a group unstable to an acid is usually 50 mol % or less, preferably 10 mol % or more and 45 mol % or less.

[0025] When a copolymer of hydroxystyrene/at least one selected from 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate is reacted with a compound for introducing an acid-unstable group, for example, di-tert-butyl dicarbonate or an unsaturated ether compound of the above-mentioned formula (IIIa), a protective group can be introduced also on a hydroxyl group in at least one selected from 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, together with a hydroxyl group in a hydroxystyrene unit. In the case of presence of such a group in which a hydroxyl group in at least one selected from 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate is protected with

a group unstable to an acid, it is reasonable to think that this unit is included in polymerization units having a group unstable to an acid.

[0026] Next, the acid generator which is another component in the positive resist composition is a substance which is decomposed to generate an acid, by allowing radiation such as light, electron beam and the like to act on the substance itself or a resist composition containing the substance. An acid generated from an acid generator acts on the above-mentioned resin, to dissociate a group unstable to an acid present in the resin. Examples of such an acid generator include onium salt compounds, s-triazine-based organic halogen compounds, sulfone compounds, sulfonate compounds and the like. Specifically, the following compounds are listed.

[0027] Diphenyliodonium trifluoromethanesulfonate

[0028] 4-methoxyphenylphenyliodonium hexafluoroantimonate,

[0029] 4-methoxyphenylphenyliodonium trifluoroantimonate,

[0030] bis(4-tert-butylphenyl)iodonium tetrafluoroborate,

[0031] bis(4-tert-butylphenyl)iodonium hexafluorophosphate,

[0032] bis(4-tert-butylphenyl)iodonium hexafluoroantimonate,

[0033] bis(4-tert-butylphenyl)iodonium trifluoromethanesulfonate,

[0034] triphenylsulfonium hexafluorophosphate,

[0035] triphenylsulfonium hexafluoroantimonate,

[0036] triphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate,

[0037] 4-methylphenyldiphenylsulfonium perfluorobutanesulfonate,

[0038] 4-methylphenyldiphenylsulfonium perfluorooctanesulfonate,

[0039] 4-methoxyphenyldiphenylsulfonium hexafluoroantimonate,

[0040] 4-methoxyphenyldiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate,

[0041] p-tolyldiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate,

[0042] 2,4,6-trimethylphenyldiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate,

[0043] 4-tert-butylphenyldiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate,

[0044] 4-phenylthiophenyldiphenylsulfonium hexafluorophosphate,

[0045] 4-phenylthiophenyldiphenylsulfonium hexafluoroantimonate,

[0046] 1-(2-naphthoylethyl)thioranium hexafluoroantimonate,

[0047] 1-(2-naphthoylethyl)thioranium trifluoromethanesulfonate,

[0048] 4-hydroxy-1-naphthyltrimethylsulfonium hexafluoroantimonate,

[0049] 4-hydroxy-1-naphthyltrimethylsulfonium trifluoromethanesulfonate,

[0050] 2-methyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0051] 2,4,6-tris(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0052] 2-phenyl-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0053] 2-(4-chlorophenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0054] 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0055] 2-(4-methoxy-1-naphthyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0056] 2-(benzo[d][1,3]dioxolan-5-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0057] 2-(4-methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0058] 2-(3,4,5-trimethoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0059] 2-(3,4-dimethoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0060] 2-(2,4-dimethoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0061] 2-(2-methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0062] 2-(4-butoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0063] 2-(4-pentyloxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine,

[0064] 1-benzoyl-1-phenylmethyl p-toluenesulfonate (trivial name: benzoin tosylate),

[0065] 2-benzoyl-2-hydroxy-2-phenylethyl p-toluenesulfonate (trivial name:  $\alpha$ -methylolbenzoin tosylate),

[0066] 1,2,3-benzenetolyl trimethanesulfonate,

[0067] 2,6-dinitrobenzyl p-toluenesulfonate,

[0068] 2-nitrobenzyl p-toluenesulfonate,

[0069] 4-nitrobenzyl p-toluenesulfonate,

[0070] diphenyl disulfone, di-p-tolyl disulfone.

[0071] bis(phenylsulfonyl)diazomethane,

[0072] bis(4-chlorophenylsulfonyl)diazomethane,

[0073] bis(p-tolylsulfonyl)diazomethane,

[0074] bis (4-tert-butylphenylsulfonyl) diazomethane,

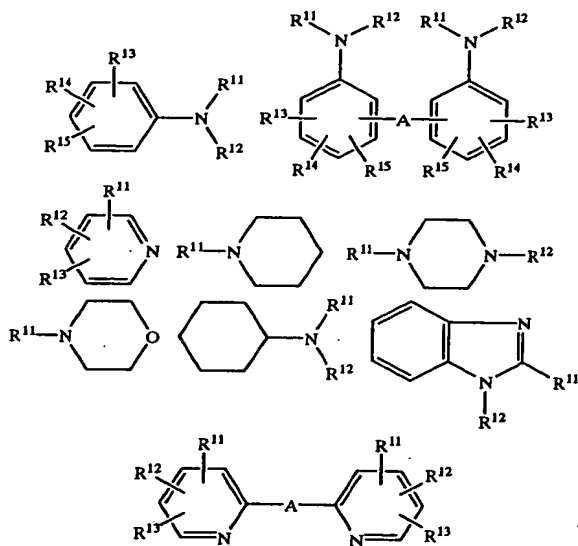
[0075] bis(2,4-xylylsulfonyl)diazomethane,

[0076] bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane,

[0077] (benzoyl)(phenylsulfonyl)diazomethane,

- [0078] N-(phenylsulfonyloxy)succinimide,  
 [0079] N-(trifluoromethylsulfonyloxy)succinimide,  
 [0080] N-(trifluoromethylsulfonyloxy)phthalimide,  
 [0081] N-(trifluoromethylsulfonyloxy)-5-norbornene-2,3-dicarboximide,  
 [0082] N-(trifluoromethylsulfonyloxy)naphthalimide,  
 [0083] N-(10-camphorsulfonyloxy)naphthalimide and the like.

[0084] It is generally known that, in a chemical amplification type positive resist, by adding an organic base compound as a quencher, deterioration in abilities due to deactivation of an acid by being left after exposure can be improved, and also in the present invention, it is preferable to compound an organic base compound, particularly, a nitrogen-containing basic organic compound as a quencher. Specific examples of such a nitrogen-containing basic organic compound include amines of the following formulae.



[0085] In the formulae,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  and  $R^{15}$  represent each independently hydrogen, an alkyl, cycloalkyl, aryl or alkoxy optionally substituted by a hydroxyl group, and A represent an alkylene, carbonyl or imino. Here, the alkyl and alkoxy represented by  $R^{11}$ , to  $R^{15}$  can have about 1 to 6 carbon atoms, and the cycloalkyl can have about 5 to 10 carbon atoms, and the aryl can have about 6 to 10 carbon atoms. The alkylene represented by A can have about 1 to 6 carbon atoms, and may be linear or branched. Further, a hindered amine compound having a hindered piperidine skeleton disclosed in JP-A No. 9-208864, which is a prior application of the applicant, can be used as a quencher.

[0086] The resist composition of the present invention preferably contains a resin component in an amount of 80 to 99.8% by weight and an acid generator in an amount of 0.1 to 20% by weight based on the total solid content. When a

nitrogen-containing basic organic compound as a quencher is contained, it is preferably used in an amount of 10% by weight or less based on the total solid content in the resist composition. This composition can also contain a small amount various additives such as a sensitizer, dissolution inhibitor, other resin, surfactant, stabilizer, dye and the like, if necessary.

[0087] The resist composition is usually used in the form of a resist solution containing the above-mentioned components dissolved in a solvent, and applied on a substrate such as a silicon wafer and the like according to an ordinary method such as spin coating and the like. The solvent herein used may be one dissolving components, showing a suitable drying speed, and giving a uniform and smooth coated film after evaporation of a solvent, and can be one usually used in this field. Examples thereof include glycol ether esters such as ethylcellosolve acetate, methylcellosolve acetate and propylene glycol monomethyl ether acetate, esters such as ethyl lactate, butyl acetate, amyl acetate and ethyl pyruvate, ketones such as acetone, methyl isobutyl ketone, 2-heptanone and cyclohexanone, cyclic esters such as  $\gamma$ -butyrolactone, alcohols such as 3-methoxy-1-butanol, and the like. These solvents can be used each alone or in combination of two or more.

[0088] On a resist film applied on a substrate and dried, exposure treatment for patterning is performed, then, heating treatment for accelerating de-protection group reaction (FEB) was conducted. Then, the film is developed with an alkali developer. The alkali developer here used can include various alkaline aqueous solutions used in this field, and generally, aqueous solutions of tetramethylammonium hydroxide and (2-hydroxyethyl)trimethylammonium hydroxide (usually called: choline) are often used.

[0089] The present invention will be specifically illustrated by examples below, but the scope of the present invention is not limited to these examples at all. In the examples, % and parts representing the content or use amount are by weight unless otherwise stated. The weight-average molecular weight (Mw) and polydispersion (Mw/Mn) were measured by gel permeation chromatography using polystyrene as a standard.

#### SYNTHESIS EXAMPLE 1

##### Production of Partial 1-ethoxyethylated Compound of Hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl Acrylate Copolymer

[0090] (1) Production of Hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl Acrylate Copolymer

[0091] Into a flask was charged 92.8 g (0.53 mol) of 4-tert-butoxystyrene, 13.0 g (0.06 mol) of 3 hydroxy-1-adamantyl acrylate, 52.9 g of methanol and 105.8 g of 2-propanol, and they were refluxed under a nitrogen atmosphere at 75° C. Separately, 6.1 g of dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate) was dissolved in 17.6 g of 2-propanol to prepare a solution which was dropped into the above-mentioned monomer solution kept at 75° C. over 30 minutes, then, the resulted mixture was refluxed itself for 8 hours. To this was further added 193.9 g of 2-propanol, and the resulted mixture was refluxed again at 75° C. Into this solution was dropped a mixed solution of 18.3 g of 36% hydrochloric acid and 18.3 g of 2-propanol. Subsequently,



the mixture was refluxed for 4 hours at the same temperature to cause hydrolysis, then, the solution was cooled to room temperature. To this reaction mass was added 528.9 g of n-heptane, and the lower resin layer was removed. This resin layer was dissolved in 52.9 g of acetone, and 528.9 g of n-heptane was added, and the lower resin layer was removed again. The resulted resin layer was dissolved in 634.7 g of methyl isobutyl ketone, and 211.6 g of ion exchanged water was added to this and the mixture was stirred and allowed to stand still, then, the organic layer part was removed. Further, an operation of addition of 211.6 g of ion exchanged water, stirring and separation was repeated four times. This organic layer was distilled under reduced pressure until the solution amount after distillation was 230.8 g under conditions of a temperature of 60° C. and a pressure of 80 Torr or less, and dehydrated azeotropically, to obtain a methyl isobutyl ketone solution of a copolymer of 4-hydroxystyrene and 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate. The solid concentration of the resulted resin solution was 26.3%, and this copolymer had a weight-average molecular weight of 11400 and a polydispersity of 1.77.

[0092] (2) Partial 1-ethoxyethylation of Hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl Acrylate Copolymer

[0093] Into a nitrogen-purged flask was charged 115.4 g (resin content: 30.4 g) of the methyl isobutyl ketone solution of a copolymer of 4-hydroxystyrene and 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate obtained in the above-mentioned process (1) and 97.1 g of methyl isobutyl ketone, and they were dissolved. To this 4 as added 4 mg (0.02 mmol) of p-toluenesulfonic acid monohydrate, then, 8.68 g (0.12 mol) of ethyl vinyl ether was dropped, further, they were reacted for 3 hours at 25° C. To this reaction solution was added 60 ml of ion exchanged water and the mixture was stirred and allowed to stand still, then, the organic layer part was removed. Further, an operation of addition of 60 ml of ion exchanged water, stirring and separation was repeated four times. The solvent was distilled off from this organic layer for concentration, then, propylene glycol monomethyl acetate was added and the solvent was further distilled off, to cause solvent substitution. The resulted resin solution had a solid concentration of 27.6%, and this resin was analyzed by <sup>1</sup>H-NMR to observe clearly a peak corresponding to a 1-ethoxyethoxy group, and the ratio of the number of a 1-ethoxyethoxy group to the number of a benzene ring was 38.0%. Therefore, this resin is a substance in which hydroxyl groups in a copolymer of 4-hydroxystyrene and 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate are partially 1-ethoxy ethyl etherified. This resin is called resin A.

#### SYNTHESIS EXAMPLE 2

Production of Another Partial 1-ethoxyethylated Compound of Hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl Acrylate Copolymer

[0094] The procedure in the process (2) in Synthesis Example 1 was repeated except that the charging amount of ethyl vinyl ether was 5.45 g (0.08 mol). The resulted resin solution had a solid concentration of 25.9%, and this resin was analyzed by <sup>1</sup>H-NMR to find that the ratio of the number of a 1-ethoxyethoxy group to the number of a benzene ring was 20.5%. This resin is called resin B.

#### SYNTHESIS EXAMPLE 3

Production of Partial 1-ethoxyethylated Compound of Polyhydroxystyrene

[0095] Into a 1 liter eggplant form flask was charged 40 g of poly(p-hydroxystyrene) (tradename: "VP-15000") manufactured by Nippon Soda Co., Ltd. (333 mmol as p-hydroxystyrene unit) and 47 mg (0.25 mmol) of p-toluenesulfonic acid monohydrate, and these were dissolved in 720 g of propylene glycol monomethyl ether acetate. This solution was distilled under reduced pressure under conditions of a temperature of 60° C. and a pressure of 10 Torr or less, to cause azeotropic dehydration. The solution after distillation had a weight of 337 g. This solution was moved into a nitrogen-purged 500 ml four-necked flask, and into this was added 12.0 g (166 mmol) of ethyl vinyl ether dropwise, then, they were reacted at 25° C. for 5 hours. To this reaction solution was added 62.3 g of propylene glycol monomethyl ether acetate and 320 g of methyl isobutyl ketone, further, 240 ml of ion exchanged water was added to this, and the mixture was stirred. Then, the mixture was allowed to stand still, and the organic layer part was removed. To this organic layer was added again 240 ml of ion exchanged water, and the mixture was stirred and allowed the stand still, and separated, to perform washing. Washing with ion exchanged water and separation were repeated once more, then, the organic layer was removed and distilled under reduced pressure, to remove water and methyl isobutyl ketone by azeotrope with propylene glycol monomethyl ether acetate, to give a propylene glycol monomethyl ether acetate solution. The resulted liquid is a solution of a resin in which hydroxyl groups in poly(p-hydroxystyrene) are partially 1-ethoxy ethyl etherified. This resin was analyzed by <sup>1</sup>H-NMR to find that 40% of hydroxyl groups had been 1-ethoxy ethyl etherified. This resin is called resin C.

#### EXAMPLES 1, 2 AND COMPARATIVE EXAMPLE 1

[0096] In Example 1, the resin A is used, in Example 2, the resin A and the resin B were mixed at a solid content ratio of 1:1 before use, and in Comparative Example 1, the resin C was used. These resins were dissolved in admixture with an acid generator, quencher and solvent at the following formulation, further, filtrated through a fluorine resin filter having a pore diameter of 0.2 μm, to prepare resist solutions.

Resin (solid content)	10 parts
Acid generator: (bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane ["DAM-301" manufactured by Midori Kagaku K.K.]	0.4 parts
Quencher: dicyclohexylmethylamine	0.015 parts
Solvent: (propylene glycol monomethyl ether acetate)	50 parts *

\* solvent amount includes which introduced from resin solution

[0097] On a silicon wafer, the above-mentioned resin solution was spin-coated, then, pre-baked on a direct hot plate under conditions of 90° C. and 60 seconds, to form a resist film having a thickness of 0.72 μm. The wafer on which a resist film was thus formed was exposed through masks having various forms and dimensions using KrF

excimer stepper ["NSR 2205EX12B" manufactured by Nikon Corp., NA=0.55]. Then, PEB was conducted under conditions of 100° C. and 60 seconds on a hot plate, further, puddle development was conducted with a 2.38% tetramethylammonium hydroxide aqueous solution. The pattern after development was observed by a scanning electron microscope, and sensitivity, exposure clearance and resolution were measured as described below, and the results are shown in Table 1.

[0098] Dose to clear sensitivity: It is represented by the minimum exposure amount necessary to just clear the resist film in 1 mm square open field. This is called Eth.

[0099] Effective sensitivity(Dose to size): It is represented by the exposure amount at which 0.25  $\mu$ m line and space pattern is 1:1. This is called E<sub>0</sub>.

[0100] Exposure latitude: It is represented by the value of E<sub>0</sub>/Eth. When this value is larger, the range from the exposure amount to clear resist film to the standard exposure amount (dose to size) is wider, and resist clearance error does not occur easily, and even if the exposure amount is somewhat irregular, approximately constant pattern dimension is imparted. Consequently, the exposure latitude is better.

[0101] Resolution: It is represented by the minimum dimension of line and space pattern separating at the exposure amount at the effective sensitivity.

TABLE 1

Example No.	Resin	Sensitivity (mJ/cm <sup>2</sup> )		Exposure clearance E <sub>0</sub> /Eth	Resolution ( $\mu$ m)
		Eth	E <sub>0</sub>		
Example 1	A	16	50	3.0	0.16
Example 2	A/B = 1/1 (weight ratio)	16	34	2.1	0.18
Comparative Example	C	15	29	1.9	0.22

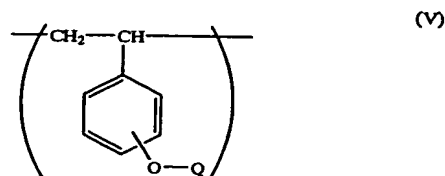
[0102] A resist composition prepared by using a resin having at least polymerization unit selected from hydroxystyrene/3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate according to the present invention has improved exposure clearance and resolution. Further, various abilities such as sensitivity, heat resistance, film retention ratio, applicability, dry etching resistance and the like can also be maintained at excellent levels. Therefore, by using of this composition, a fine resist pattern can be formed precisely.

What is claimed is:

1. A chemical amplification type positive resist composition comprising a resin which has, at least one polymerization unit selected from a polymerization unit of 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and a polymerization unit of 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, a polymerization unit of hydroxystyrene, and a polymerization unit having a

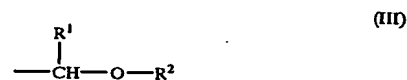
group unstable to an acid, and is itself insoluble or poorly soluble in an alkali but becomes alkali-soluble after the above-mentioned group unstable to an acid is dissociated by the action of an acid: and an acid generator.

2. The composition according to claim 1 wherein the polymerization unit having a group unstable to an acid is represented by the formula (V)



(wherein, Q represents a group unstable to an acid.)

3. The composition according to claim 2 wherein the group Q unstable to an acid is tert-butyl, tert-butoxycarbonyl or a group of the formula (III)



(wherein, R<sup>1</sup> represents an alkyl having 1 to 4 carbon atoms, R<sup>2</sup> represents an alkyl having 1 to 6 carbon atoms or a cycloalkyl having 5 to 7 carbon atoms, or R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> together form a trimethylene chain or a tetramethylene chain.)

4. The composition according to claim 3 wherein the group Q unstable to an acid is represented by the formula (III) in which R<sup>1</sup> represents an alkyl having 1 to 4 carbon atoms and R<sup>2</sup> represents an alkyl having 1 to 6 carbon atoms or a cycloalkyl having 5 to 7 carbon atoms.

5. The composition according to any of claims 1 to 4 wherein the total amount of at least one polymerization unit selected from a polymerization unit of 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and a polymerization unit of 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate and a polymerization unit of hydroxystyrene is 50% or more based on the whole resin.

6. The composition according to any of claims 1 to 5 wherein at least one polymerization unit selected from a polymerization unit of 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and a polymerization unit of 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate and a polymerization unit of hydroxystyrene are present at a molar ratio of 1:99 to 20:80.

7. The composition according to any of claims 1 to 6 wherein the composition contains 80 to 99.8% by weight of the resin and 0.1 to 20% by weight of the acid generator based on the total solid content in the composition.

8. The composition according to any of claims 1 to 7 which further contains a nitrogen-containing basic organic compound as a quencher.

\* \* \* \* \*

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-272782

(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl. G03F 7/039  
 C08F 2/48  
 C08F212/14  
 C08F220/20  
 C08K 5/00  
 C08K 5/16  
 C08L 25/18  
 C08L 33/14  
 H01L 21/027

(21)Application number : 2000-088788

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.2000

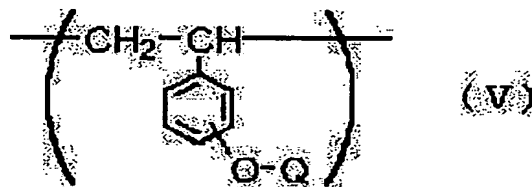
(72)Inventor : KAMIYA YASUNORI  
 TERAOKA TAKAKIYO  
 ARAKI KO

## (54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification type positive type resist composition excellent in various performances of a resist and particularly having further improved resolution and exposure latitude.

SOLUTION: The chemical amplification type positive type resist composition contains a resin having at least one of a polymerization unit of 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate and a polymerization unit of 3,5-dihydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate, a polymerization unit of hydroxystyrene and a polymerization unit having an acid labile group and an acid generating agent. The resin is alkali-insoluble or slightly alkali-soluble but is made alkali-soluble when the acid labile group is cleaved by the action of the acid. The polymerization unit having the acid labile group may be represented by formula V (where Q is the acid labile group, e.g. 1-alkoxyalkoxy).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-272782

(P 2 0 0 1 - 2 7 2 7 8 2 A)

(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001. 10. 5)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターコード (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	2H025
C08F 2/48		C08F 2/48	4J002
212/14		212/14	4J011
220/20		220/20	4J100
C08K 5/00		C08K 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-88788 (P 2000-88788)

(22) 出願日 平成12年3月28日 (2000. 3. 28)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(72) 発明者 寺川 貴清

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

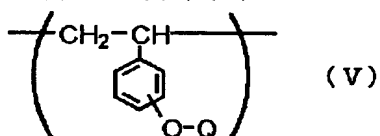
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 レジスト諸性能に優れ、特に解像度及び露光余裕度が一層改良された化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。酸に不安定な基を持つ重合単位は、例えば、次式 (V)



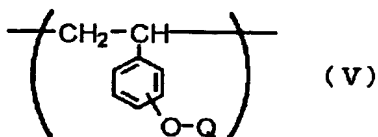
(式中、Qは酸に不安定な基、例えば1-アルコキシア

ルコキシ基を表す) で示されるものであることができる。

## 【特許請求の範囲】

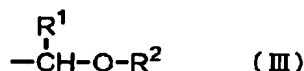
【請求項1】 アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 酸に不安定な基を持つ重合単位が、式(V)



(式中、Qは酸に不安定な基を表す)で示される請求項1記載の組成物。

【請求項3】 酸に不安定な基Qが、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル又は式(III)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~4のアルキルを表し、R<sup>2</sup>は炭素数1~6のアルキル若しくは炭素数5~7のシクロアルキルを表すか、又はR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形成する)で示される請求項2記載の組成物。

【請求項4】 酸に不安定な基Qが式(III)で示され、該式中のR<sup>1</sup>が炭素数1~4のアルキルであり、R<sup>2</sup>が炭素数1~6のアルキル又は炭素数5~7のシクロアルキルである請求項3記載の組成物。

【請求項5】 アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位とヒドロキシスチレンの重合単位が合計で、樹脂全体のうち50モル%以上を占める請求項1~4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位とヒドロキシスチレンの重合単位とが、1:99~20:80の範囲のモル比で存在する請求項1~5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 組成物中の全固型分量为基準に、樹脂を80~99.8重量%及び酸発生剤を0.1~20重量%含有する請求項1~6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 さらに、含窒素塩基性有機化合物をクエンチャーとして含有する請求項1~7のいずれかに記載の

組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、遠紫外線(エキシマレーザー等を含む)、電子線、X線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用するリソグラフィーなどに適したレジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロンのパターン形成が要求されるようになっていく。特に、フッ化クリプトン(KrF)又はフッ化アルゴン(ArF)からのエキシマレーザーを用いるリソグラフィーは、64M DRAMないし1G DRAMの製造を可能にすることから注目されている。かかるエキシマレーザーリソグラフィープロセスに適したレジストとして、酸触媒及び化学増幅効果を利用した、いわゆる化学増幅型レジストが採用されつつある。化学増幅型レジストは、放射線の照射部で酸発生剤から発生した酸が、その後の熱処理(post exposure bake: 以下、PEBと略することがある)によって拡散し、その酸を触媒とする反応により、照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させるものであり、これによってポジ型又はネガ型のパターンを与える。

【0003】 化学増幅型のポジ型レジスト、特にKrFエキシマレーザーリソグラフィー用のポジ型レジストには、ポリ(ヒドロキシスチレン)系の樹脂であって、そのフェノール性水酸基の一部を酸の作用により解裂する基で保護した樹脂を、酸発生剤と組み合わせて用いることが多い。このような酸の作用により解裂する基として、解像度や感度などの観点から、フェノール性水酸基由来の酸素原子との間でアセタール型の結合を形成するもの、例えば、テトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル又は1-エトキシエチルが酸素原子に結合する構造のものが注目されているが、この樹脂を用いても、解像度に限界があった。

【0004】 また、フォトリソグラフィーによるパターン形成においては、一般に、露光量の振れに伴って、レジストパターンのできあがり寸法も振れやすく、露光余裕度(露光マージンともいう)が小さい。このように、従来から知られているレジスト組成では、解像度、感度、露光余裕度などに限界があった。さらに、集積回路の製作には、フォトリソグラフィーにより形成されたレジストパターンをマスクとしたドライエッチングが行われることから、そこに用いるレジストには、耐熱性やドライエッチング耐性も要求される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、感度、解像度、耐熱性、残膜率、塗布性、露光余裕度、ドライエッチング耐性などの諸性能に優れ、特に解像度及び露光余裕度が一層改良された化学増幅型ポジ型レジス

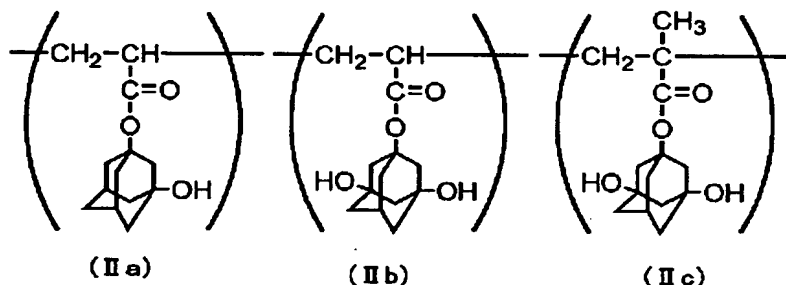
ト組成物を提供することにある。

【0006】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、化学増幅型ポジ型レジストの樹脂成分として、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種/ヒドロキシスチレン系の共重合体を用いることにより、優れた性能が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、上記酸に不安定な基が酸の作用により解裂した後はアルカリに可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

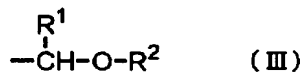
【0008】



【0011】式(I)で示されるヒドロキシスチレン単位において、水酸基とビニル基との位置関係は特に限定されないが、p-ヒドロキシスチレンであるのが一般的である。

【0012】またこの樹脂は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるために、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。酸に不安定な基は通常、水酸基やカルボキシル基などのアルカリ可溶性基を保護した形で、樹脂中に導入されている。アルカリ可溶性基を保護するための、このような酸に不安定な基として、具体的には例えば、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル、次式(III)

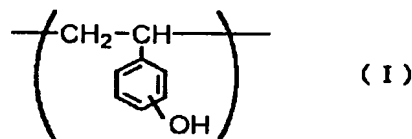
【0013】



【0014】(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~4のアルキルを表し、R<sup>2</sup>は炭素数1~6のアルキル若しくは炭素数5~7のシクロアルキルを表すか、又はR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が一緒になってトリメチレン鎖若しくはテトラメチレン鎖を形

【発明の実施の形態】本発明のレジスト組成物において主体となる樹脂成分は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、ヒドロキシスチレンの重合単位とアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位の少なくとも2種類を必須に有する。これらの重合単位はそれぞれ、スチレン部分の二重結合及び(メタ)クリル酸部分の二重結合が開いて形成されるものであって、具体的には、各々次式(I)及び(IIa)~(IIc)で表すことができる。

【0009】



【0010】

成する)で示されるアセタール系の基、次式(IV)

【0015】



【0016】(式中、R<sup>3</sup>は炭素数1~4のアルキルを表す)で示される2-アルキル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの基が、水酸基の水素又はカルボキシル基の水素に置換することになる。

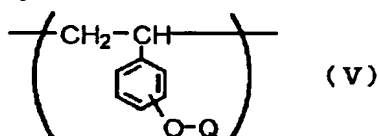
【0017】式(III)で示されるアセタール系の基として適当なものには、テトラヒドロ-2-フリル、テトラヒドロ-2-ピラニル、1-エトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-2-メチルプロピル、1-シクロヘキシルオキシエチルなどが包含され、なかでも、1-エトキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、1-エトキシプロピルなどが好ましい。また式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルとして適当なものには、2-メチル-2-アダマンチル、2-エチル-2-アダマンチルなどが包

含される。

【0018】酸に不安定な上記の各基のうち、tert-ブトキシカルボニルは、通常水酸基に置換し、式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルは、通常カルボキシ基に置換する。その他のtert-ブチル及び式(II)で示されるアセタール系の基は、水酸基及びカルボキシ基のいずれにも置換し得る。

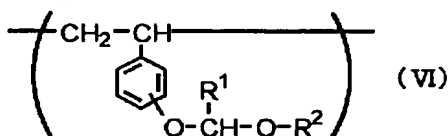
【0019】KrFエキシマレーザー露光用レジストの場合、先にも述べたように、酸に不安定な基はヒドロキシシチレン単位の水酸基を保護した形になっているのが一般的である。そこで、このようなヒドロキシシチレン単位の水酸基に酸不安定基が結合した単位は、次式(V)で表すことができる。

【0020】



【0021】式中、Qは酸に不安定な基を表す。この式20中のQとして具体的には、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル、前記式(III)で示されるアセタール系の基などが挙げられるが、なかでも、前記式(III)で示されるアセタール系の基が好ましい。この好ましい態様は、重合単位としては次式(VI)で表すことができる。

【0022】



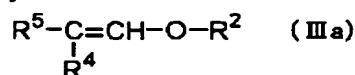
【0023】式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は先に式(III)で定義したとおりである。なかでも好ましいものとして、式(II)又は式(VI)中のR<sup>1</sup>が炭素数1~4のアルキルであり、R<sup>2</sup>が炭素数1~6のアルキル又は炭素数5~7のシクロアルキルである場合が挙げられる。

【0024】アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位、ヒドロキシシチレンの重合単位及び上記の如き酸に不安定な基を持つ重合単位を有する樹脂は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、酸に不安定な基がtert-ブチルであって、それがヒドロキシシチレンの水酸基に置換する場合は、tert-ブトキシシチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種とを常法により共重合させた後、適度に加水分解してtert-ブトキシ基の一部を水酸基に変えることにより、製造できる。また、酸に不安定な基がtert-ブトキシカル 50

ボニルであって、それがヒドロキシシチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシシチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種との共重合体に、二炭酸ジ-tert-ブチルを反応させることにより、製造できる。

【0025】次に、酸に不安定な基が前記式(III)で示されるアセタール系の基であって、それがヒドロキシシチレンの水酸基に置換する場合は、ヒドロキシシチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種との共重合体に、次式(IIIa)

【0026】



【0027】(式中、R<sup>1</sup>は先に定義したとおりであり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに独立に、水素若しくはアルキルを表すが、両者の合計炭素数は0~3であるか、又はR<sup>1</sup>が水素であり、R<sup>2</sup>とR<sup>1</sup>が一緒になってトリメチレン鎖又はテトラメチレン鎖を形成する)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、製造できる。

【0028】一方、酸に不安定な基が、tert-ブチル、式(III)で示されるアセタール系の基、式(IV)で示される2-アルキル-2-アダマンチルなどであって、それがカルボキシ基に置換する場合は、通常、これらの基でカルボン酸エステルを形成している不飽和化合物を、ヒドロキシシチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種とともに共重合させることにより、製造できる。酸に不安定な基でカルボン酸エステルを形成する不飽和化合物としては、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルのような不飽和脂肪族カルボン酸エステル、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのような、不飽和脂環式カルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0029】ヒドロキシシチレン又はtert-ブトキシシチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種、場合によりさらに、酸に不安定な基を持つモノマー及び/又はその他のモノマーを用いた共重合は、常法に従って行うことができる。例えば、適当な溶媒中に原料モノマーを溶解し、そこに重合開始剤を加えて重合を開始させ、加熱下又は除熱下に反応を継続させる方法が採用できる。反応溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノ 50

ール、tert-ブタノールのようなアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンのようなエーテル類などが使用できる。また重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)のようなアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化tert-ブチルのような過酸化物、過酸化水素/第一鉄塩、過酸化ベンゾイル/ジメチルアニリンのようなレドックス系開始剤、ブチルリチウム、トリエチルアルミニウムのような金属アルキル化合物などが使用できる。

【0030】原料モノマーにtert-ブトキシステレンを用いた場合は、共重合体を親水性の溶媒に溶解し、酸性下で加熱することにより、共重合体中のtert-ブトキシ基を加水分解して水酸基に変え、ヒドロキシステレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種の系の共重合体とすることができる。また、ヒドロキシステレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種の系の共重合体に、酸に不安定な基を導入する場合は、通常の保護基導入反応に準じた操作を行えばよい。例えば、前記式(III)で示されるアセタール系の基を導入する場合は、原料共重合体を溶媒に溶解させ、酸性触媒の存在下で、前記式(IIIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させることにより、共重合体中の水酸基の一部を前記式(III)で示されるアセタール系の基に変えることができる。この反応における酸性触媒としては、塩酸及び硫酸のような無機酸類、p-トルエンスルホン酸及びカンファースルホン酸のような有機酸類などが用いられる。

【0031】本発明のボジ型レジスト組成物を構成する樹脂成分は、以上説明したような、ヒドロキシステレンの重合単位、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位並びに酸に不安定な基を持つ重合単位を有することが必須であるが、他の重合単位、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの各重合単位を含んでもよい。さらには、透明性を向上させるため、部分的に水素添加されていたり、アルカリに可溶な範囲において、フェノール核にアルキル基やアルコキシ基などが導入されていたりしてもよい。ただし、ヒドロキシステレンの重合単位とアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位は合計で、樹脂全体のうち50モル%以上を占めるようにするのが有利である。両重合

単位の割合は、ヒドロキシステレン単位：アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位のモル比で、通常99:1~80:20の範囲、好ましくは95:5~85:15の範囲である。また、酸に不安定な基を持つ重合単位は、通常50モル%以下であり、好ましくは10モル%以上、また45モル%以下である。

【0032】なお、ヒドロキシステレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種との共重合体に、酸不安定基を導入するための化合物、例えば、二炭酸ジ-tert-ブチルや前記式(IIa)で示される不飽和エーテル化合物を反応させた場合、ヒドロキシステレン単位の水酸基とともに、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種の水酸基にも保護基が導入される。このようなアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種の水酸基が酸に不安定な基で保護された単位が存在する場合は、それも、酸に不安定な基を持つ重合単位に含めて考えるのが合理的である。

【0033】次に、ボジ型レジスト組成物のもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を用いることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸に不安定な基を解裂させることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、s-トリアジン系の有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが包含される。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

【0034】ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0035】トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム ト



リフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0036】2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ベンゾ

[d] [1, 3] ジオキソラン-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ペンチルオキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、

【0037】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-ートルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-ートルエンスルホネート(通称α-メチロー

ルベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-ートルエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-ートルエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-ートルエンスルホネート、

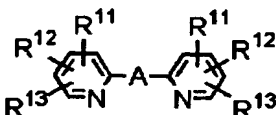
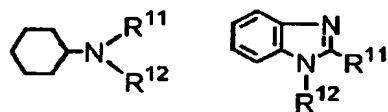
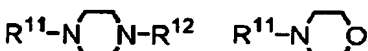
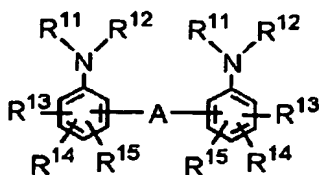
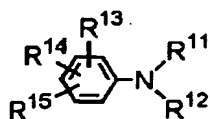
【0038】ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリル ジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

【0039】N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0040】また、一般に化学増幅型のポジ型レジストにおいては、有機塩基化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、有機塩基化合物、特に含窒素塩基性有機化合物をクエンチャーとして配合するのが好ましい。このような含窒素塩基性有機化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるアミン類を挙げることができる。

【0041】

11



【0042】式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、 $R^{11} \sim R^{15}$ で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1～6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。また、本出願人の先の出願に係る特願平9-208864号で開示した、ヒンダードピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

【0043】本発明のレジスト組成物は、その中の全固形分量を基準に、樹脂成分を80～99.8重量%、酸発生剤を0.1～20重量%の範囲で含有するのが好ましい。クエンチャーとしての含窒素塩基性有機化合物を含有させる場合は、同じくレジスト組成物中の全固形分量を基準に、10重量%以下の範囲で用いるのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0044】このレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、常法によりスピンコーティングなどの方法で塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後

12

野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、 $\gamma$ -ブチロラクトンのような環状エステル類、3-メトキシ-1-ブタノールのようなアルコール類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0045】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理(PEB)を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また、重量平均分子量(Mw)及び多分散度(Mw/Mn)は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した値である。

【0047】合成例1：ヒドロキシスチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分1-エトキシエチル化物の製造

(1) ヒドロキシスチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の製造

フラスコに4-tert-ブトキシスチレン92.8g

(0.53モル)、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル13.0g(0.06モル)、メタノール52.9g及び2-プロパノール105.8gを入れ、窒素雰囲気下に75℃で還流した。別途、ジメチル2,

2'-アソビス(2-メチルプロピオネート)6.1gを2-プロパノール17.6gに溶解した溶液を用意し、これを前記の75℃に保持されたモノマー溶液に30分かけて滴下した後、そのまま8時間還流した。さらに2-プロパノール193.9gを加えて、再び75℃で還流した。この溶液に、36%塩酸18.3gと2-プロパノール18.3gの混合溶液を滴下した。引き続き同温度で4時間還流して加水分解した後、室温に冷却した。この反応マスにn-ヘプタン528.9gを加えて、下層の樹脂層を取り出した。この樹脂層を52.9gのアセトンに溶解し、n-ヘプタン528.9gを加えて、再度、下層の樹脂層を取り出した。得られた樹

脂層をメチルイソブチルケトン634.7gに溶解し、イオン交換水211.6gを加えて攪拌し、静置後、有機層部分を取り出した。さらに、イオン交換水211.6gを加えての攪拌及び分液を4回繰り返した。この有機層を、温度60℃、圧力80Torr以下の条件で、蒸留後の溶液量が230.8gとなるまで減圧蒸留して、共沸脱水し、4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体のメチルイソブチルケトン溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は26.3%であり、この共重合体の重量平均分子量は11,400、多分散度は1.77であった。

【0048】(2) ヒドロキシスチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の部分1-エトキシエチル化

窒素置換されたフラスコに、上記(1)で得た4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体のメチルイソブチルケトン溶液115.4g(樹脂分30.4g)及びメチルイソブチルケトン97.1gを入れて溶解した。これにp-トルエンスルホン酸一水和物4mg(0.02ミリモル)を加えた後、エチルビニルエーテル8.68g(0.12モル)を滴下し、さらに25℃で3時間反応させた。この反応溶液にイオン交換水60mlを加えて攪拌し、静置後、有機層部分を取り出した。さらに、イオン交換水60mlを加えての攪拌及び分液を4回繰り返した。この有機層から溶媒を留去して濃縮した後、プロピレングリコールモノメチルアセテートを加えてさらに溶媒を留去することにより溶媒置換した。得られた樹脂溶液の固形分濃度は27.6%であり、また、この樹脂を<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、1-エトキシエチル基に相当するピークが明瞭に観察され、ベンゼン環の数に対する1-エトキシエチル基の数の割合は38.0%であった。したがってこの樹脂は、4-ヒドロキシスチレンとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合体における水酸基が部分的に1-エトキシエチルエーテル化されたものである。この樹脂を樹脂Aとする。

【0049】合成例2： ヒドロキシスチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合体の別の部分1-エトキシエチル化物の製造

合成例1の(2)の操作を繰り返すが、エチルビニルエーテルの仕込み量を5.45g(0.08モル)とした。

樹脂(固型分)

10部

酸発生剤：ビス(シロキシスチレン)ジアミン

0.4部

〔みどり化学(株)製の“DAM-301”〕

クエンチャー：ジシロキシスチレン

0.015部

溶剤：プロピレングリコールモノメチルアセテート

50部

・溶剂量は、樹脂溶液からの持ち込み分を含む。

【0053】シリコンウェハーに、上の各レジスト液をスピコートし、次に90℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリバークを行って、厚さ

得られた樹脂溶液は固形分濃度25.9%であり、また、この樹脂を<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、ベンゼン環の数に対する1-エトキシエチル基の数の割合は20.5%であった。この樹脂を樹脂Bとする。

【0050】合成例3： ポリヒドロキシスチレンの部分1-エトキシエチル化物の製造

1リットルのナス型フラスコに、日本曹達(株)製のポリ(p-ヒドロキシスチレン)(商品名“VP-1500”)40g(p-ヒドロキシスチレン単位として333ミリモル)及びp-トルエンスルホン酸一水和物47mg(0.25ミリモル)を入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート720gに溶解した。この溶液を、温度60℃、圧力10Torr以下の条件で減圧蒸留し、共沸脱水した。蒸留後の溶液は、337gであった。窒素置換された500mlの四つ口フラスコにこの溶液を移し、そこにエチルビニルエーテル12.0g

(166ミリモル)を滴下した後、25℃で5時間反応させた。この反応溶液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート62.3g及びメチルイソブチルケトン320gを加え、さらにイオン交換水240mlを加えて攪拌した。その後静置し、有機層部分を取り出した。この有機層に再度240mlのイオン交換水を加え、攪拌後静置し、分液することにより洗浄した。イオン交換水による洗浄及び分液をもう一度行った後、有機層を取り出して減圧蒸留することにより、水分及びメチルイソブチルケトンとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで共沸させて除去し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液とした。得られた液体は、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)の水酸基が部分的に1-エトキシエチルエーテル化された樹脂の溶液であり、この樹脂を<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、水酸基の40%が1-エトキシエチルエーテル化されていた。この樹脂を樹脂Cとする。

【0051】実施例1、2及び比較例1

実施例1では樹脂A、実施例2では樹脂Aと樹脂Bを固形分換算で1:1に混合した樹脂を用い、比較例では樹脂Cを用いた。これらの樹脂を、それぞれ以下の組成で酸発生剤、クエンチャー及び溶剤と混合して溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

【0052】

10部

0.4部

0.015部

50部

0.72μmのレジスト膜を形成させた。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、KrFエキシマステッパー(株)ニコン製の“NSR 2205EX12B”、NA=0.55を用

い、種々の形状及び寸法のマスクを介して露光した。次に、ホットプレート上にて、100℃、60秒の条件でPEBを行い、さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下のようにして、感度、露光余裕度及び解像度を調べ、結果を表1に示した。

【0054】膜抜け感度：1mm角のオープンフィールドが膜抜けするのに必要な最少露光量で表示した。これを $E_{th}$ とする。

【0055】実効感度：0.25 $\mu$ mのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。これ

を $E_o$ とする。

【0056】露光余裕度： $E_o/E_{th}$ の値で示した。この値が大きいほど、レジストが膜抜けする露光量から標準的な露光量までの範囲が大きいことになり、レジストの抜け不良が起こりにくく、露光量が多少ばらついてほぼ一定のパターン寸法を与え、したがって露光余裕度に優れることを意味する。

【0057】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0058】

【表1】

例 No.	樹 脂	感 度 (mJ/cm <sup>2</sup> )		露光余裕度 $E_o/E_{th}$	解像度 ( $\mu$ m)
		$E_{th}$	$E_o$		
実施例 1	A	16	50	3.0	0.16
実施例 2	A/B=1/1(重量比)	16	34	2.1	0.18
比較例	C	15	29	1.9	0.22

【0059】

【発明の効果】本発明によりポリ(ヒドロキシスチレン/アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから選ばれる少なくとも1種)系の樹脂を使用し

たレジスト組成物は、露光余裕度及び解像度が改良される。また、感度、耐熱性、残膜率、塗布性、ドライエッチング耐性などの諸性能も良好に保つことができる。したがって、この組成物を用いることにより、微細なレジストパターンを精度よく形成することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターコード(参考)

C 08 K 5/16

C 08 K 5/16

C 08 L 25/18

C 08 L 25/18

33/14

33/14

H 01 L 21/027

H 01 L 21/30

5 0 2 R

(72)発明者 荒木 香

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA10 AC04  
AC05 AC06 AC08 AD03 BE00  
BE07 BE08 BE10 BF02 BF15  
BG00 BJ01 CB17 CB43 CB45  
CB52 CC20 FA01 FA17  
4J002 BC121 BG071 EN057 EQ016  
EU047 EU077 EU117 EU186  
EV216 EV236 EW046 EY016  
EY026 FD206 FD207 GP03  
4J011 UA00  
4J100 AB07P AB07R AL08Q BA02R  
BA03P BA03Q BA04R BA22R  
BC01R BC09Q BC52R CA05  
JA38